

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/064867 A1

- (51) 国際特許分類: D01F 6/32
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00731
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 30 日 (30.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-24200 2001 年 1 月 31 日 (31.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo (JP).

県 新治郡 玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社 樹脂加工技術センター内 Ibaraki (JP). 日野 雅之 (HINO, Masayuki) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社 樹脂加工技術センター内 Ibaraki (JP). 佐藤 勝 (SATO, Masaru) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社 樹脂加工技術センター内 Ibaraki (JP). 高橋 健夫 (TAKAHASHI, Takeo) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社 樹脂加工技術センター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目6番12号 大倉本館 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 智 (HASHIMOTO, Satoshi) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社 樹脂加工技術センター内 Ibaraki (JP). 今村 慎吾 (IMAMURA, Shingo) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社 樹脂加工技術センター内 Ibaraki (JP). 多田 靖浩 (TADA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITIONS, MONOFILAMENTS, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND FISHING LINES

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、モノフィラメント、及びその製造方法、並びに釣り糸

(57) Abstract: Monofilaments comprising resin compositions which contain 1% by mass or more of a comonomer component (for example, hexafluoropropylene), have an intrinsic viscosity of 1.3 dl/g or more and a melting point of 165°C or higher and contain a PVDF-based resin. Owing to the above composition and physical properties, the crystallinity and elastic modulus of the PVDF-based resin are altered. As a result, an appropriate flexibility can be imparted to the monofilaments while preventing deterioration in the mechanical properties.

(57) 要約:

本発明の樹脂組成物から成るモノフィラメントは、ヘキサフルオロプロピレン等のコモノマー成分を1質量%以上含んでおり、固有粘度が1.3 dl/g以上であり、且つ、融点が165°C以上であって、PVDF系樹脂を含む樹脂組成物から成るものである。このような組成及び物性を有することにより、PVDF系樹脂の結晶性及び弾性率が変化する。その結果、機械的特性の低下が抑止されつつ、モノフィラメントに適度な柔軟性が付与される。



WO 02/064867 A1

明細書

樹脂組成物、モノフィラメント、及びその製造方法、並びに釣り糸

技術分野

- 5 本発明は、樹脂組成物、モノフィラメント、及びその製造方法、並びに釣り糸に関し、特に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む樹脂組成物、その樹脂組成物を含有して成るモノフィラメント及びその製造方法、並びにそのモノフィラメントを用いた釣り糸に関する。

10 背景技術

ポリフッ化ビニリデン(以下、「PVDF」という)系モノフィラメントは、種々の優れた特性を有しており、特に以下のような観点から、釣り糸、特にハリスに代表されるテグス用途に好んで用いられてきた。

- 15 すなわち、PVDF系モノフィラメントは、強靱性、耐衝撃性、耐摩擦性、感度(魚信探知性)、及び耐光性等に優れると共に、高比重(1.79)であるため水中に沈み易い。しかも、水の屈折率(1.33)に近い屈折率(1.42)を有しているため、水中での表面反射が少なく透明で見え難い。さらに、吸水性が殆ど無いため、それらの種々の特性を水中でも長時間維持することができる。

- 20 また、その用途はテグスに限られず、高耐衝撃性、高比重、高感度等を生かし、ルアー用ライン、投げ釣り用道糸、船釣り用胴付き糸、等にも使用されている。

しかし、PVDF系モノフィラメントは、元来その結晶性や弾性率の高さから、釣り糸として一般に使用されているナイロンに比してリールに捲いたときに糸癖(捲癖)が付き易いという難点がある。

- 25 また、糸径の大きな太号柄の釣り糸としてPVDF系モノフィラメントを用いた場合、リールからばらけ易いといった問題も指摘されていた。こうなると、取扱が困難となる。そのため、特にルアーラインや道糸に対しては、リール適性に

更に優れたPVDF系モノフィラメントが望まれている。

このような不都合を解消すべく、種々の方法によるPVDF系モノフィラメントの柔軟化が試みられてきた。具体的には；

- ① アクリル系樹脂とポリエステル系可塑剤を多量に添加する方法（例えば、本
5 出願人による特開昭54-106622号公報、特公昭60-17845号公報
（特許第1297193号）、特許第2566871号公報等参照）、
② コポリマーを使用する方法（例えば、特公平5-33059号公報、本出願
人による特許第2571538号公報等参照）、
③ 延伸倍率を低くする方法（例えば、本出願人による特開平10-29882
10 5号公報参照）、④緩和熱処理を大きくとる方法、
等が知られている。

発明の開示

しかし、本発明者が上記従来の方法で得たPVDF系モノフィラメントについ
15 て詳細に検討したところ、以下に示す問題点が生じることを見出した。すなわち；

- （1） アクリル系樹脂とポリエステル系可塑剤を多量に添加すると、モノフィ
ラメントの強度低下が顕著となる傾向にある。また、場合によっては、添加した
可塑剤がブリードしてしまい、フィラメント表面が白く粉をふいたような状態と
なることがある、
20 （2） 単にコポリマーを使用した場合には、高結節強度と柔軟性の両方を兼ね
備えたモノフィラメントを得難い、
（3） 低延伸倍率条件で延伸した場合には、モノフィラメントの結節強度を十
分に向上できない傾向にある、
（4） 緩和熱処理を過度に施すと、強度低下が顕著となる、
25 といった問題が認められた。

このように、これまでの方法では、本来の優れた特性を維持しつつ、柔軟で捲

癖が付き難い十分に満足のいくPVDF系モノフィラメントを得ることができなかった。

そこで、本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、PVDF系モノフィラメントの優れた諸特性を維持しつつ、従来に比して柔軟性に優れ且つ捲癖が付き難く、しかもリール適性を向上できるモノフィラメント用の樹脂組成物、その樹脂組成物を用いたモノフィラメント、及びその製造方法、並びに、釣り糸を提供することを目的とする。

上記課題を解決するために、本発明者は鋭意研究を重ね、モノフィラメントを構成する成分組成、原料物性等を種々変化させてモノフィラメントを製造し、その機械特性、柔軟性及び捲癖の指標等を試験評価した結果、極めて有効な組成及び性状を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明による樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有しており、コモノマー成分を1質量%以上、好ましくは1～10質量%、更に好ましくは1.5～5質量%含んでおり、固有粘度が1.3dl/g以上、好ましくは1.3～2.0dl/g、より好ましくは1.3～1.7dl/gであり、且つ、融点が165℃以上であることを特徴とする。

このような構成の樹脂組成物は、後述の如く、釣り糸等用途のモノフィラメントに特に好適であるが、かかる用途に限定されるものではない。

また、本発明によるモノフィラメントは、本発明の樹脂組成物を含有してなるものであり、その樹脂組成物に特有な組成及び性状を有し、その特性が発現されるものである。より好ましくは、その樹脂組成物から成るもの、つまり、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有して成るものであって、コモノマー成分を1質量%以上、好ましくは1～10質量%、更に好ましくは1.5～5質量%含んでおり、固有粘度が1.3dl/g以上、好ましくは1.3～2.0dl/g、より好ましくは1.3～1.7dl/gであり、且つ、融点が165℃以上のものである。

このように構成された樹脂組成物ひいてはモノフィラメントを用いると、例え

ば釣り糸として十分な結節強伸度が達成されるのみならず、曲げ弾性率が所望の好適な程度とされる。しかも糸癖が軽減されてリールに捲いたときの‘ばらけ’が防止できることが確認された。

5 このような特性の向上が引き起こされるメカニズムの詳細は、未だ明らかではないものの、一因として、例えば、PVDF系樹脂中に導入されたコモノマーが可塑剂的効果を果たすのに加え、コモノマーにより、PVDF系樹脂の結晶単位の構造変化が生じ、さらに、非晶部と結晶部との分布特性にも影響が及ぶ結果ではないかと推測される。

10 ここで、コモノマー成分の含有割合が1%未満であると、曲げ弾性率が過度に高くなり、モノフィラメントの硬さを十分に解消し難い。こうなると、道糸としてリールに捲いたとき、モノフィラメントの弾性、反発力が高いため、リールからばらけてしまうといった問題が生じ易くなる。

15 これは、コモノマー成分の含有量（割合）が不足し、PVDF系樹脂から成るマトリックスの結晶性及び弾性が十分に緩和・低減されないことによると考えられる。ただし、作用はこれに限定されない。

 さらに、コモノマー成分の含有割合を10%以下とすれば、過度に柔軟となること、また、伸度が不都合な程にまで増大するといったことを十分に抑制できる利点がある。

20 またさらに、固有粘度が1.3 dl/g未満、及び、融点が165℃未満であると、十分な結節強伸度が得られず、釣り糸用途のPVDF系モノフィラメントとして成立し難くなってしまう。特に、固有粘度が1.3 dl/g未満の場合には、結節強度が十分に発現しない傾向にある。さらに、融点が165℃未満の場合には、結節強度が十分に発現しないばかりか、過度に柔軟となり、使用に適さなくなる傾向にある。

25 さらに、コモノマー成分は、炭素数が2～10であり且つ少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルケン由来のもの、好ましくはヘキサフルオ

ロプロピレンであると好適である。このようなアルケン又はアルケン誘導体は、P V D F系樹脂との相溶性に優れるので、P V D F系樹脂としての共重合体の構造強度の均質化が図られる。

特に、ヘキサフルオロプロピレンを用いると、その分子構造がバルキーであるため、特に共重合時の分子内可塑化効果が大きく、少量の共重合で強度レベルを維持しつつ、結晶性を低下させ、弾性率を軽減して柔軟化できる点で有利である。

また、このコモノマー成分の炭素数が10を超えると、P V D F系樹脂との相溶性又は分散性が不都合な程度に低下してしまい、結節強度の低下が引き起こされてしまう傾向にある。また、製造時に糸切れが生じたり、場合によっては、モノフィラメントとして成立しないことが想到され得る。

またさらに、本発明のモノフィラメントは、下記式(1)及び下記式(2)；
$$F \geq (37/d)^{1/3.5} \dots (1)、$$
$$E \leq (700/d)^{1/3.5} \dots (2)、$$

で表される関係を満たすものであることが望ましい。ここで、式中、Fはモノフィラメントの結節強度(GPa)を示し、Eはモノフィラメントの曲げ弾性率(GPa)を示し、dはモノフィラメントの糸径(μm)を示す。

この結節強度Fが、式(1)の右辺に示す $(37/d)^{1/3.5}$ を下回ると、釣り糸としてルアーラインや道糸に使用する場合に要求される強靱性を担保し難い傾向となる。他方、その曲げ弾性率Eが、式(2)の右辺に示す $(700/d)^{1/3.5}$ を上回ると、取扱上不都合な程にモノフィラメントの硬さが増大する傾向にある。

また、本発明によるモノフィラメントは、単層でもよく、二以上の層から構成されていても構わないが、特に、長手方向に延在する芯部と、この芯部の周囲に配置された少なくとも一層から成る鞘部とから成るものであると更に好ましい。

従来、P V D F系モノフィラメントの結節強度を向上させるには、コポリマーの多層構造(例えば、三層構造)を用いたり(例えば、特許第2941176号

公報等参照)、芯材と鞘材に融点の異なるものを用いる(例えば、特開平10-292226号公報、特開平10-292227号公報等参照)といった方法が知られている。

しかし、本発明者の知見によれば、単に三層構造にしたのみでは、製造装置のノズル等が複雑となり且つ製造工程も煩雑となる傾向にある。しかも、その割には強度が顕著に向上しない傾向にあった。一方、芯材の融点と鞘材の融点との差異を大きくし過ぎると、逆に強度の低下が生じることがあった。

より具体的には、例えば、鞘材ポリマーの融点を芯材ポリマーの融点より5℃以上高くした場合、加熱延伸時における温度を、鞘材が十分に加熱される鞘材の最適延伸温度に合わせると、芯材の最適延伸温度を超えてしまい、芯材の配向の低下、場合によっては結晶の融解さえ生じることがあった。

また逆に、鞘材ポリマーの融点を芯材ポリマーの融点より5℃以上低くした場合、加熱延伸時の温度を鞘材の最適延伸温度としたのでは、内側の芯材の加熱が不十分となってしまう。一方、加熱延伸時の温度を芯材の最適延伸温度まで上げると、鞘材が融けてしまうという問題があった。

これに対し、本発明による上記モノフィラメントは、多層化に伴って高結節強度が確実に達成される。この場合、芯部の融点と鞘部の融点との差異が5℃未満、好ましくは3℃以下にすることにより、高結節強度を発現できるので、一層好適である。

また、本発明によるモノフィラメントの製造方法は、本発明のモノフィラメントを有効に製造するための方法であって、(a)モノフィラメントにおけるコモノマー成分の含有割合が1質量%以上、モノフィラメントの固有粘度が1.3以上、且つ、モノフィラメントの融点が165℃以上となるように、コモノマー成分を含有するポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む樹脂組成物(本発明の樹脂組成物)を調製する調製工程と、(b)その樹脂組成物を、所定の押出温度で紡糸した後、この樹脂組成物の融点よりも5～15℃低い温度で延伸する延伸工程とを備える

ことを特徴とする。

なお、延伸工程においては、一段延伸でも二段以上の多段延伸であってもよく、多段延伸の場合には、一段目延伸における延伸温度を上記樹脂組成物の融点よりも5～15℃低い温度とすると好ましい。さらに、本発明による釣り糸は、本発明の樹脂組成物を含むもの、すなわちモノフィラメントから成るものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明によるモノフィラメントは、PVDF系樹脂を主成分とする樹脂組成物から成るものである。このPVDF系樹脂としては、例えばフッ化ビニリデン単独重合体又はフッ化ビニリデンを主成分とする共重合体に、コモノマー成分として、炭素数が2～10であり且つ少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルケン由来のもの、より具体的には、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル等由来のものが含有されたものである。

これらは単独で、或いは、二種以上混合して用いることができる。これらの中では、六フッ化プロピレン、つまり、樹脂中におけるコモノマー成分が六フッ化プロピレン（ヘキサフルオロプロピレン）であると特に好ましい。

また、本発明の樹脂組成物から成るモノフィラメントは、その構造上、単層でもよく、二以上の層から構成されてもよい。このような構成としては、例えば、長手方向に延在する芯材（芯部）と、この芯材の周囲に配置された少なくとも一層から成る鞘材（鞘部）とから成るものが好ましい。

このような多重構造を有する場合には、その全部（全ての構成層）が、上述のコモノマー成分を含む樹脂から成る必要はない。例えば、コモノマー成分がモノフィラメントの全体量に対して少なくとも1質量%以上、好ましくは1～10質量%含まれるように構成されていればよい。上記の芯材と鞘材とから構成される

場合には、いずれにコモノマー成分を含む樹脂を用いても構わないが、モノフィラメントの結節強度等の機械強度を十分に高める観点からは、芯材に用いると好適である。このとき、鞘材には、コモノマー成分を含まないPVDF樹脂を配置してもよい。

- 5 また、上述の構成を有する本発明のモノフィラメントは、固有粘度（インヒレント粘度； η_{inh} ）が、 1.3 dl/g 、好ましくは $1.3 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ 、より好ましくは $1.3 \sim 1.7 \text{ dl/g}$ の範囲内の値とされる。

- 10 加えて、モノフィラメントの融点が 165°C 以上とされており、例えば芯材と鞘材との多重構造を有する場合には、有姿で測定した際の主融解ピーク温度を融点とし、その融点が 165°C 以上とされる。更には、芯／鞘二重構造とする様な場合には、芯材の融点と鞘材の融点との差異が好ましくは 5°C 未満、殊に好ましくは 3°C 以下であることが望ましい。

- 15 また、本発明のモノフィラメントの主原料であるPVDF系樹脂には、その性質を損なわない範囲で、ポリエステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、フラバントロンで代表される核剤、或いはPVDF系樹脂との相溶性が良好な他の樹脂成分が混合されてもよい。可塑剤としては、特に、繰り返し単位組成が炭素数 $2 \sim 4$ のジアルコールと炭素数 $4 \sim 6$ のジカルボン酸とのエステルから成り、末端基が炭素数 $1 \sim 3$ の一価の酸、又は一価のアルコール残基から成り、分子量が $1500 \sim 4000$ のポリエステルが好しく用いられる。

- 20 さらに、本発明のモノフィラメントは、染料等の着色剤を更に含有しても好ましい。この着色剤としては、一般にモノフィラメントの着色に用いられている発色染料等を使用可能である。また、発現される色調等の観点から、用途によっては蛍光染料を用いると、視認性を向上できるので好適である。

- 25 このような本発明のモノフィラメントによれば、PVDF系樹脂中に導入されたコモノマーが、可塑剂的効果を奏するのに加え、コモノマー成分により、主成分であるPVDFの結晶単位の構造変化が生じ、及び／又は、非晶部と結晶部と

の分布特性が変化することにより、高結晶性及び高弾性が適度に緩和されると考えられる。ただし、作用はこれに限定されない。

このような作用により、釣り糸に要求されるような極めて高い結節強度及び適度な結節伸度が達成されると共に、曲げ弾性率が所望の好適な程度とされ、しかも糸癖が軽減され、且つ、リールに捲いたときの‘ばらけ’を防止できる。

よって、P V D F系樹脂から成るモノフィラメントの優れた機械的特性等の諸特性の低下を抑止しつつ、リールに捲いた際に糸癖による捲癖が生じて竿先に絡むといった従来の問題点を解消することが可能となる。また、太号柄の釣り糸として用いても、リールからのばらけに起因する煩雑な糸処理が不要となり、更には、魚が針掛かりしたときの竿さばきやライン操作を円滑に行い得る。

また、コモノマー成分の含有割合が1%以上とされるので、曲げ弾性率が過度に高められることを抑止できる。よって、モノフィラメントに適度な柔軟性を付与することが可能となる。しかも、捲癖により糸に縫り（ヨリ）が入ってしまい糸絡みを引き起こすといったトラブルも防止される。したがって、釣り糸に使用したときに魚のコントロールを十分に且つ所望に行える。

このような作用が奏されるメカニズムとしては、コモノマー成分の含有量（割合）不足によってP V D F系樹脂から成るマトリックスの結晶性及び弾性の緩和・低減が十分ではないことが一因と推定される。ただし、作用はこれに限定されない。

さらに、コモノマー成分の含有割合を10%以下とした場合には、モノフィラメントが過度に柔軟となることを防止できる。加えて、伸度が不都合な程にまで増大してしまうことを十分に抑制できる。

またさらに、固有粘度が1.3 dl/g以上、及び、融点が165℃以上とされているので、十分な結節強伸度が実現し、釣り糸用途に極めて好適なモノフィラメンが得られる。特に、固有粘度が1.3 dl/g以上とされることにより、十分な結節強度を達成することができる。さらに、融点を165℃以上とするこ

とにより、結節強度が十分に発現しないことを確実に防止できるばかりでなく、使用に適さない程に柔軟化してしまうことを抑止できる。

さらにまた、モノマー成分として、炭素数が2～10であり且つ少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルケン由来のものをを用いると、モノマー成分の炭素数が10以下とされることにより、PVDF系樹脂との相溶性又は分散性の低下が十分に抑えられる。よって、結節強度の低下や製造時に糸切れが発生するといった不都合を防止できる。

特に、樹脂中のモノマー成分がヘキサフルオロプロピレンであると、その構造がバルキーであるため、分子内可塑化効果が大きく、少量の添加で強度レベルを維持しつつ、結晶性を低下させて弾性率を小さくし、柔軟化できる利点がある。

また、モノフィラメントを芯材と鞘材といった多重構造(多層構造)とすれば、高結節強度を一層達成し易くなる。この場合、芯部の融点と鞘部の融点との差異を5℃未満とすれば、更なる高結節強度を発現させることができる。

以下、本発明のモノフィラメントを製造する方法の一例について説明する。

まず、モノマー成分として例えばヘキサフルオロポリプロピレンを1質量%以上含有するPVDF系樹脂を調製する。この調製方法としては、通常用いられる共重合方法を用いることができる。さらに、必要であれば、このPVDF系樹脂に他の樹脂(例えば、PVDF樹脂等の他のPVDF系樹脂)を、得られるモノフィラメントの固有粘度が1.3 dl/g以上、且つ、融点が165℃以上となるように混合する。

この混合方法としては、単に混合してもよく、粉体状のドライブレンド物としてもよい。更には、ペレットブレンドやマスターバッチ化するといった方法等を適宜使用できる。その際の調製手順も公知の方法を用いることが可能である。このとき、上述した本発明による効果を阻害しない範囲内で、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、着色剤等の各種添加剤を添加してもよい(調製工程)。

次に、得られた樹脂組成物、例えば、粉状体又はペレットを押出機に投入し、押出設定温度を好ましくは220～320℃で押出し、30～80℃の水中等で急冷する。次いで、冷却したものを、グリセリン等の熱媒中で4～7倍に延伸する。このとき、延伸温度を樹脂組成物の融点よりも5～15℃低い温度で延伸する（延伸工程）。また、この延伸は一段延伸でも多段延伸でもよく、延伸を二段階以上で行うときには、一段目の延伸を樹脂組成物の融点よりも5～15℃低い温度で且つ倍率が4～7倍となるようにすると好ましい。

この温度範囲を5～15℃とすることにより、最適な配向結晶化が図られ、十分な結節強度を達成できる。その後、例えば70～98℃の温水中で2～12%の緩和処理を行い、本発明のモノフィラメントを得る。このモノフィラメントの糸径は、特に制限はないが、通常50μm～2.5mm程度とされる。

このような製造方法によれば、本発明のモノフィラメントを有効に製造することが可能である。

また、本発明のモノフィラメントとしては、下記式（1）及び下記式（2）；

$$F \geq (37/d)^{1/3.5} \dots (1),$$

$$E \leq (700/d)^{1/3.5} \dots (2),$$

で表される関係を満たすものであることが望ましい。ここで、式中、Fはモノフィラメントの結節強度（GPa）を示し、Eはモノフィラメントの曲げ弾性率（GPa）を示し、dはモノフィラメントの糸径（μm）を示す。

この結節強度Fを式（1）の右辺に示す $(37/d)^{1/3.5}$ 以上とすれば、釣り糸としてルアーラインや道糸に使用した場合に要求される強靱性を十分に担保できる。また、その曲げ弾性率Eを式（2）の右辺に示す $(700/d)^{1/3.5}$ 以下とすれば、モノフィラメントに適度な柔軟性が付与され、その取扱性を一層向上できる。

なお、本発明は、上述の特徴ある樹脂組成物を用いる限り、用途・形態は、モノフィラメントに限定されるものではなく、他のフィラメント状部材、ネット状

部材、フィラメント複合体、等としても好適である。また、本発明の樹脂組成物及びP V D F系モノフィラメントの原料樹脂として、複数種類のポリマーをブレンドしたもの（ポリマーブレンド）を用いてもよく、ポリマーの形態は限定されず、例えばホモポリマー、コポリマー等が挙げられる。

5

実施例

以下、本発明に係る具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す各処方における「部」は、全て「質量部」を意味するものとする。

10

〈使用原料〉

使用した原料樹脂及びその物性を表1に示す。

表 1

	樹脂		インヒビット粘度 η_{inh} (dl/g)	モノマー含有量 (質量%)	モノマー 成分	融点 (°C)
①	ポリリマー A	呉羽化学工業(株)製	1.1	0	—	176
②	ポリリマー B		1.3	0	—	176
③	ポリリマー C		1.5	0	—	175
④	ポリリマー D		1.7	0	—	173
⑤	ポリリマー a		1.45	6.1	ヘキサフル オロ エーテル	161
⑥	ポリリマー b		1.48	3.8		167
⑦	ポリリマー c		1.0	9.5		150
⑧	カチー 460	アトフィナ・ジャパン(株)製	0.84	0	—	165

5 〈測定試験 1 : 融点〉

J I S K 7 1 2 1 に記載の D S C (示差走査熱量計) 法に準じ、パーキンエルマー社製 D S C 7 を用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 N_2 雰囲気下で測定した樹脂の主融解ピーク温度 T_{pm} を融点とした。なお、融解ピークが 2 個以上独立して現れる場合には、ピーク面積の大きい方を主融解ピークとした。

- 10 また、測定は、延伸等によって形成された繊維構造因子を省き、その樹脂固有の融点を測定するため、一度結晶が完全に融解するまで昇温し (1st run)、次に室温まで同一速度で降温し結晶化させ、その後、再度結晶が完全に融解するまで昇温した “2nd run” の数値を採用した。さらに、複合系の有姿での融点を測定する様な場合に、融解ピークが 2 個以上独立して現れるときにも、その主融解ピーク
- 15 ク温度を融点とした。

〈測定試験 2 : コモノマー含有量〉

^{19}F -NMR（核磁気共鳴）法を用いてモノフィラメント中のモノマー成分量を測定した。具体的には、Varian社製UNITY INOVA 500 NMR装置を用い、周波数500MHzにて ^{19}F スペクトル測定を実施した。

この場合、まず、樹脂測定試料をN,N-Dimethylformamideに溶解して検体溶液を調製し、この検体溶液を上記NMR装置にセットし、69~75ppm付近を CF_3 に由来するシグナルとし、91~119ppm付近を CF_2 に由来するシグナルとして、それぞれの領域におけるシグナル強度の積分値の合計と、ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデンの分子量比とからモノマー成分としてのヘキサフルオロポリプロピレンの含有量（含有割合；質量%）を求めた。

〈測定試験3：固有粘度（インヒレント粘度 η_{inh} ）〉

モノフィラメント試料を、N,N-Dimethylformamideに0.4g/dlの濃度で溶解させ、その溶液の30℃における固有粘度をUbbelohde型粘度計により測定した。

〈測定試験4：結節強伸度〉

一本のモノフィラメントの中央部に結節点を一箇所設け、これを測定試料とした。この測定試料を、東洋精機製作所社製のストログラフRⅡ型引張試験機にセットし、23℃、65RH%の室内で、試長300mm、引張速度300mm/分、測定数 $n=5$ にて、結節強度及び結節伸度を測定した。

〈測定試験4：曲げ弾性率〉

東洋精機製作所社製ストログラフRⅡ型引張試験機を用い、23℃、65RH%の室内で曲げ試験を行った。

まず、間隔5mmを隔てて平行に置いた直径1.3mmの二本のステンレス棒の上に、それらに対し直角方向にモノフィラメント試料を載置し、その中央部に0.8mm径のフックをかけた。次いで、二本のステンレス棒の間を引き抜き速度5mm/分で垂直に引き抜いた時の最大点荷重と、その時のたわみ量とから、モノフィラメントの硬さの指針としての曲げ弾性率を測定した。この際、測定数

は、 $n = 5$ とした。

〈測定試験 5 : 糸癖指数〉

5 捲き胴直径 44 mm のスプールにモノフィラメントを約 50 m 捲き取り、これをスプールごと 40 °C に加温したオープン内に 7 日間放置した。その後、室温に戻し、このスプールからモノフィラメントを 1 m 引き出し、それを垂直に自然に垂らしたときの長さを測り、その測長値をモノフィラメントの引出長 (1 m) で割った値を、捲癖の付き難さの指標としての糸癖指数とした。

〈測定試験 6 : リールばらけ試験〉

10 シマノ社製バイオマスター # 1000 リールにモノフィラメントを約 100 m 捲返し、翌日、遠投試験を行った。このときのリールからのばらけ状態を目視観察し、ばらけが酷かったものを「1」、殆どばらけなかったものを「5」とする 5 段階評価を実施した。

〈実施例 1〉

15 PVDF 系モノフィラメントの原料樹脂として、上記⑥の PVDF 系樹脂 (コポリマー b) を用いた。この組成物を $\phi 35$ mm の押出機 (孔径 $\phi 1.5$ mm \times 12 ホールノズル) を使用し、押出温度 230 ~ 310 °C で紡糸した後、冷却温度 60 °C の水中においてクエンチ (急冷) し、次いで 157 °C のグリセリン浴中で 6.0 倍に延伸し、糸径 (直径) 0.30 mm のモノフィラメントを得た。

〈実施例 2〉

20 PVDF 系モノフィラメントの原料樹脂として、上記③ (ホモポリマー C) 及び⑤ (コポリマー a) の PVDF 系樹脂を、質量比で③ : ⑤ = 1 : 1 となるようにブレンドした樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして糸径 0.30 mm のモノフィラメントを得た。

〈実施例 3〉

25 PVDF 系モノフィラメントの原料樹脂として、上記④ (ホモポリマー D) 及び⑤ (コポリマー a) の PVDF 系樹脂を、質量比で④ : ⑤ = 1 : 1 となるよう

にブレンドした樹脂組成物を用い、161℃のグリセリン浴中で6.2倍に延伸したこと以外は、実施例1と同様にして糸径0.30mmのモノフィラメントを得た。

〈実施例4〉

- 5 PVDF系モノフィラメントの原料樹脂として、上記④（ホモポリマーD）及び⑤（コポリマーa）のPVDF系樹脂を、質量比で④：⑤＝2：1となるようにブレンドした樹脂組成物を用い、165℃のグリセリン浴中で6.0倍に延伸したこと以外は、実施例1と同様にして糸径0.30mmのモノフィラメントを得た。

10 〈実施例5〉

PVDF系モノフィラメントの原料樹脂として、上記④（ホモポリマーD）及び⑥（コポリマーb）のPVDF系樹脂を、質量比で④：⑥＝1：1となるようにブレンドした樹脂組成物を用い、161℃のグリセリン浴中で6.2倍に延伸したこと以外は、実施例1と同様にして糸径0.30mmのモノフィラメントを得た。

15 〈実施例6〉

- 芯材として、上記④（ホモポリマーD）及び⑤（コポリマーa）のPVDF系樹脂を質量比で④：⑤＝2：1となるようにブレンドした樹脂組成物を用いるとともに、鞘材として、上記②（ホモポリマーB）及び⑧（カイナー460）のPVDF系樹脂を質量比で②：⑧＝4：1となるようにブレンドした樹脂組成物を用い、φ35mmの押出機二台（孔径φ1.5mm×12ホール複合ノズル）を使用し、複合比率を芯材：鞘材＝82：18、及び押出温度240～310℃で紡糸した。

- その後、冷却温度60℃の水中においてクエンチ（急冷）し、次いで163℃
25 のグリセリン浴中で6.1倍に延伸した。次いで、これを169℃のグリセリン浴中で1.08倍に延伸した後、87℃の温水中で0.93倍に緩和処理して糸

径0.30mmのモノフィラメントを得た。

〈実施例7〉

鞘材として、上記②（ホモポリマーB）及び⑧（カイナー460）のPVDF系樹脂を、質量比で②：⑧＝3：2となるようにブレンドした樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例6と同様にして糸径0.30mmのモノフィラメントを得た。

〈実施例8〉

芯材として、上記④（ホモポリマーD）及び⑤（コポリマーa）のPVDF系樹脂を質量比で④：⑤＝1：1となるようにブレンドした樹脂組成物を用いるとともに、鞘材として、上記②（ホモポリマーB）及び⑧（カイナー460）のPVDF系樹脂を質量比で②：⑧＝2：3となるようにブレンドした樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例6と同様にして糸径0.30mmのモノフィラメントを得た。

〈実施例9〉

芯材として、上記③（ホモポリマーC）及び⑤（コポリマーa）のPVDF系樹脂を質量比で③：⑤＝2：1となるようにブレンドした樹脂組成物を用いるとともに、鞘材として、上記①（ホモポリマーA）及び⑧（カイナー460）のPVDF系樹脂を質量比で①：⑧＝3：2となるようにブレンドした樹脂組成物を用い、φ35mmの押出機二台（孔径φ1.0mm×36ホール複合ノズル）を使用し、複合比率を芯材：鞘材＝75：25、及び押出温度230～290℃で紡糸した。

その後、冷却温度40℃の水中においてクエンチ（急冷）し、次いで163℃のグリセリン浴中で5.9倍に延伸した。次いで、これを169℃のグリセリン浴中で1.12倍に延伸した後、87℃の温水中で0.91倍に緩和処理して糸径0.12mmの細号柄モノフィラメントを得た。

〈実施例10〉

芯材として、上記④（ホモポリマーD）及び⑤（コポリマーa）のPVDF系樹脂を質量比で④：⑤＝2：1となるようにブレンドした樹脂組成物を用いるとともに、鞘材として、上記②（ホモポリマーB）及び⑧（カイナー460）のPVDF系樹脂を質量比で②：⑧＝3：2となるようにブレンドした樹脂組成物を用い、 $\phi 35\text{ mm}$ の押出機二台（孔径 $\phi 2.3\text{ mm} \times 36$ ホール複合ノズル）を使用し、複合比率を芯材：鞘材＝82：18、及び押出温度 $240 \sim 310^\circ\text{C}$ で紡糸した。

その後、冷却温度 60°C の水中においてクエンチ（急冷）し、次いで 164°C のグリセリン浴中で5.9倍に延伸した。次いで、これを 87°C の温水中で0.97倍に緩和処理して糸径 0.54 mm の太号柄モノフィラメントを得た。

〈比較例1〉

PVDF系モノフィラメントの原料樹脂として、上記③のPVDF系樹脂（ホモポリマーC）を用い、 167°C のグリセリン浴中で5.5倍に延伸したこと以外は、実施例1と同様にして糸径 0.30 mm のモノフィラメントを得た。

〈比較例2〉

PVDF系モノフィラメントの原料樹脂として、上記⑤のPVDF系樹脂（コポリマーa）を用い、 151°C のグリセリン浴中で6.0倍に延伸したこと以外は、実施例1と同様にして糸径 0.30 mm のモノフィラメントを得た。

〈比較例3〉

PVDF系モノフィラメントの原料樹脂として、上記⑦のPVDF系樹脂（コポリマーc）を用い、 136°C のグリセリン浴中で6.1倍に延伸したこと以外は、実施例1と同様にして糸径 0.30 mm のモノフィラメントを得た。

〈試験評価〉

前述の測定試験1～6に記載の方法を用い、各実施例及び各比較例のモノフィラメントについて、融点（芯材と鞘材とから構成されるものは各々の融点）、結節強度、結節伸度、曲げ弾性率、糸癖指数、及びリールばらけの程度を測定した。

それらの結果を、組成及び糸径と併せてそれぞれ表 2 及び表 3 に示す。

表 2

	芯材組成	鞘材組成	コモノ含有量 (質量%)	インヒビト 粘度 (dl/g)	芯材 融点 (°C)	鞘材 融点 (°C)	融点差 (°C)
実施例 1	⑥	—	3.8	1.48	167	—	—
実施例 2	③:⑤=1:1	—	3.1	1.48	170	—	—
実施例 3	④:⑤=1:1	—	3.1	1.58	170	—	—
実施例 4	④:⑤=2:1	—	2.0	1.62	172	—	—
実施例 5	④:⑥=1:1	—	1.9	1.63	170	—	—
実施例 6	④:⑤=2:1	②:⑧=4:1	1.5	1.54	172	174	2
実施例 7	④:⑤=2:1	②:⑧=3:2	1.5	1.53	172	172	0
実施例 8	④:⑤=1:1	②:⑧=2:3	2.5	1.48	170	170	0
実施例 9	③:⑤=2:1	①:⑧=3:2	1.5	1.40	172	171	1
実施例 10	④:⑤=2:1	②:⑧=3:2	1.5	1.53	172	172	0
比較例 1	③	—	0	1.50	175	—	—
比較例 2	⑤	—	6.1	1.45	161	—	—
比較例 3	⑦	—	9.5	1.00	150	—	—

表 3

	糸径 (mm)	結節強度 (MPa)	結節伸度 (%)	曲げ弾性率 (GPa)	糸癖指数	リール ばらけ
実施例 1	0.30	598	28.5	1.14	0.88	5
実施例 2	0.30	628	27.8	1.21	0.79	5
実施例 3	0.30	633	27.4	1.20	0.87	5
実施例 4	0.30	634	28.4	1.17	0.83	4
実施例 5	0.30	659	27.4	1.18	0.77	4
実施例 6	0.30	670	22.9	1.18	0.77	4
実施例 7	0.30	676	24.5	1.17	0.76	4
実施例 8	0.30	670	24.8	1.15	0.88	4
実施例 9	0.12	753	20.5	1.86	0.92	5
実施例 10	0.54	570	24.8	0.50	0.60	3
比較例 1	0.30	602	26.5	1.41	0.67	1
比較例 2	0.30	546	32.2	0.89	0.88	5
比較例 3	0.30	390	37.6	0.50	0.92	5

5 上表に示すように、実施例で得た本発明によるモノフィラメントは、釣り糸として十分な結節強度を有し、結節伸度も過大ではなく適度なことに加え、曲げ弾性率が軽減されて柔軟性が向上されることが確認された。しかも、糸癖指数が十分に高く、つまり捲癖が付き難く、更にはリールからのばらけが好適に抑えられることが判明した。これらより、本発明のモノフィラメントは、PVD F系樹脂の諸特性が発現され、しかもリール適性に優れ、ルアーラインや道糸として極めて好適であることが理解される。

10 また、なかでも芯材と鞘材との二重構造を有する実施例 6～8 のモノフィラメントは、芯材のみから成る実施例 1～5 のモノフィラメントに比して更なる高結節強度且つ低結節伸度が達成されることが確認された。これにより、芯材（芯部）

と鞘材（鞘部）とを有する本発明のモノフィラメントの優位性が確認された。

これらに対し、比較例 1 のモノフィラメントは、比較的硬く、捲癖が付き易く、リール適性も十分ではないため、道糸等には不向きであり、比較例 2 及び 3 のモノフィラメントは、柔軟性及び捲癖の付き難さは良好であるものの、結節強伸度がやや劣り、ルアーラインや道糸等に用いるには不十分であることが判明した。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の樹脂組成物、それを用いたモノフィラメント、及び釣り糸によれば、P V D F 系モノフィラメントの優れた諸特性を維持しつつ、従来に比して柔軟性に優れ且つ捲癖が付き難く、しかもリール適性を向上することができる。また、本発明のモノフィラメントの製造方法によれば、P V D F 系モノフィラメントの優れた諸特性を有し、且つ、柔軟性及び捲癖の付き難さが格段に改善されると共に、リール適性が十分に向上されたモノフィラメント及び釣り糸を得ることが可能となる。

請求の範囲

1. ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有しており、モノマー成分を1質量%以上含んでおり、固有粘度が 1.3 dl/g 以上であり、且つ、融点が 165°C 以上である樹脂組成物。
2. 前記モノマー成分の含有量が1～10質量%である、ことを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
3. 前記モノマー成分は、炭素数が2～10であり且つ少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルケン由来のものである、ことを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
4. 前記モノマー成分がヘキサフルオロプロピレンである、ことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
5. 請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含有して成るモノフィラメント。
6. ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有して成るモノフィラメントであって、モノマー成分を1質量%以上含んでおり、固有粘度が 1.3 dl/g 以上であり、且つ、融点が 165°C 以上であるモノフィラメント。
7. 前記モノマー成分の含有量が1～10質量%である、ことを特徴とする請求項6記載のモノフィラメント。
8. 前記モノマー成分は、炭素数が2～10であり且つ少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルケン由来のものである、ことを特徴とする請求項6又は7に記載のモノフィラメント。
9. 前記モノマー成分がヘキサフルオロプロピレンである、ことを特徴とする請求項6～8のいずれか一項に記載のモノフィラメント。
10. 当該モノフィラメントは、下記式(1)及び下記式(2);

$$F \geq (3.7/d)^{1/3.5} \dots (1),$$

$$E \leq (700/d)^{1/3.5} \dots (2)、$$

F : 当該モノフィラメントの結節強度 (GPa)、

E : 当該モノフィラメントの曲げ弾性率 (GPa)、

d : 当該モノフィラメントの糸径 (μm)、

- 5 で表される関係を満たすものである、ことを特徴とする請求項6～9のいずれか一項に記載のモノフィラメント。

1 1. 長手方向に延在する芯部と、該芯部の周囲に配置された少なくとも一層から成る鞘部とから成る、ことを特徴とする請求項6～10のいずれか一項に記載のモノフィラメント。

- 10 1 2. 前記芯部の融点と前記鞘部の融点との差異が5℃未満である、ことを特徴とする請求項11記載のモノフィラメント。

1 3. ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有して成るモノフィラメントの製造方法であって、

- 15 当該モノフィラメントにおけるコモノマー成分の含有割合が1質量%以上、当該モノフィラメントの固有粘度が1.3 dl/g以上、且つ、当該モノフィラメントの融点が165℃以上となるように、該コモノマー成分を含有するポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む樹脂組成物を調製する調製工程と、

前記樹脂組成物を、所定の押出温度で紡糸した後、該樹脂組成物の融点よりも5～15℃低い温度で延伸する延伸工程と、

- 20 を備えるモノフィラメントの製造方法。

1 4. 請求項5～12のいずれか一項に記載のモノフィラメントから成る釣り糸。